

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年10月 7日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-293758

[ ST.10/C ]:

[ J P 2 0 0 2 - 2 9 3 7 5 8 ]

出 願 人  
Applicant(s):

三菱化学株式会社  
日本電極株式会社

REC'D 20 JUN 2003

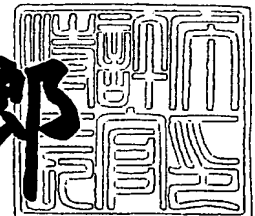
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3029442

【書類名】 特許願

【整理番号】 J09286

【提出日】 平成14年10月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/54  
C01B 31/04  
C25C 3/08

【発明の名称】 アルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 香川県坂出市番の州町 1 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 山村 雄次

【発明者】

    【住所又は居所】 香川県坂出市番の州町 1 番地 三菱化学株式会社内

    【氏名】 藤井 好弘

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 5 6 0 0 日本電極株式会社内

    【氏名】 若狭 勉

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県庵原郡蒲原町蒲原 5 6 0 0 日本電極株式会社内

    【氏名】 戸田 普次郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【特許出願人】

    【識別番号】 591098798

    【氏名又は名称】 日本電極株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004854

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 仮焼コークスの割合が 15～100 重量%であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が 10～25 重量%の重質油に 3～20 重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用して成ることを特徴とするアルミニウム精錬用カソードブロック。

【請求項 2】 重質油がコールタールピッチである請求項 1 に記載のアルミニウム精錬用カソードブロック。

【請求項 3】 重質油のキノリン不溶分含有量が 15～20 重量%である請求項 1 又は 2 に記載のアルミニウム精錬用カソードブロック。

【請求項 4】 カーボンブラックの平均粒径が 10 nm 以上である請求項 1～3 の何れかに記載のアルミニウム精錬用カソードブロック。

【請求項 5】 仮焼コークス 15～100 重量%と炭素質原料 0～85 重量%とから成る混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化するアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法において、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が 10～25 重量%の重質油に 3～20 重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用することを特徴とするアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルミニウム電解槽のカソード部分のうち、溶融アルミニウムや電解浴と接する個所は、周知の様に、炭素質カソードブロックで構成されている。カソードブ

ロックは電解炉操業中に熱応力やNa侵入による膨潤などでキレツが発生し、損傷劣化する。また、磁場による溶融アルミニウムの流動がカソードブロック上の未溶解アルミナ等を含むスラッジを移動させるため、カソードブロックは摩耗して消耗する。この様な種々の原因により、カソードブロックは寿命に達し、電解炉は停止される。

#### 【0003】

上記のカソードブロックの寿命を延ばすため、2000℃以上で黒鉛化された黒鉛化カソードブロックが開示され（例えば特許文献1参照）、使用されている。黒鉛化カソードブロックは熱応力やNa侵入に対して優れた抵抗力を示し、それらが原因の電解炉停止は解消される 様になった。

#### 【0004】

しかしながら、黒鉛は元々軟らかい材料であるが故に、摩耗に対しては十分解決できていないのが現状である。すなわち、黒鉛化カソードブロックを使用した電解炉の寿命はカソードブロックの摩耗による消耗が律速となっており、電解炉の高寿命化のためにはカソードブロックの耐摩耗性を向上させることが必要とされている。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開昭52-119615号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、耐摩耗性に優れ、寿命の長いアルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、骨材として、キノリン不溶分の含有量が特定量の重質油に特定量のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用することにより、上記の

課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0008】

すなわち、本発明の第1の要旨は、仮焼コークスの割合が15～100重量%であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用して成ることを特徴とするアルミニウム精錬用カソードブロックに存する。

【0009】

そして、本発明の第2の要旨は、仮焼コークス15～100重量%と炭素質原料0～85重量%とから成る混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化するアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法において、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用することを特徴とするアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

先ず、説明の便宜上、本発明に係るアルミニウム精錬用カソードブロックの製造方法について説明する。

【0012】

本発明は、仮焼コークス15～100重量%と炭素質原料0～85重量%とから成る混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化することより成る。

【0013】

本発明においては、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコ

ークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用することを特徴とする。

【0014】

＜仮焼コークスの製造＞

重質油としては石炭系または石油系の何れであってもよい。石炭系重質油としては、コールタール、コールタールピッチ等が挙げられ、石油系重質油としては、FCC（流動接触分解）残渣、EHE（エチレン製造時の副生油）、常圧残渣油、減圧残渣油などが挙げられる。これらの中では、コールタールピッチが好適であり、その具体例としては、コークス製造時に副生する軟化点が100℃以下のコールタールピッチが挙げられる。

【0015】

本発明においては、キノリン不溶成分（QI）の含有量が10～25重量%、好ましくは10～20重量%、更に好ましくは15～20重量%の重質油を使用する。QIの含有量が10重量%未満の場合は本発明の目的を達成することが出来ず、25重量%を超える場合は重質油の粘性が上昇し、移送などの点で問題がある。QIの含有量の調節は、重量沈降法、遠心分離法、濾過法などの公知の方法を採用することが出来、この場合、各操作を容易にするため必要に応じて適宜の溶媒を使用してもよい。QIの含有量が所望に調節されたコールタールピッチ等は、市販されているので容易に入手することが出来る。

【0016】

カーボンブラックとしては、ゴム用やカラー用のものが使用できる。カーボンブラックの平均粒子径は、通常10nm以上であり、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。粒子径が小さすぎると重質油との混合性が悪く、混合後の粘度上昇が著しい。また、過度に大きな粒子径のカーボンブラックは工業的に製造できない。また、カーボンブラックとしては、ヨウ素吸着量が100mg/g以下のものが好ましい。ヨウ素吸着量が多すぎると、重質油との混合性が悪く、混合後の粘度上昇が著しい。なお、カーボンブラックのヨウ素吸着量の下限は通常20mg/gである。また、移送や粉塵飛散対策の面から造粒したカーボンブラックが好ましい。

【0017】

先ず、本発明においては、重質油にカーボンブラックを混合する。この際、カーボンブラックの混合を容易に行なうため、後述のコークス化時に発生するアントラセン油が主成分の重質油を使用するのが好ましい。そして、具体的には次の様な要領で混合処理を行なうのが好ましい。すなわち、攪拌機付タンク内に上記のアントラセン油を入れ、これにカーボンブラック（CB）を添加して攪拌混合する。そして、得られたアントラセン油・CBの混合物を後述のコーカーへ装入し、同時に原料の重質油をライン混合する。

## 【 0 0 1 8 】

本発明において、重質油に対するカーボンブラックの混合割合は、3～20重量%、好ましくは3～15重量%、更に好ましくは3～10重量%とされる。カーボンブラックの混合割合が3重量%未満の場合は本発明の目的を達成することが出来ず、カーボンブラックの混合割合が20重量%を超える場合はカーボンブラックの増量による格別な効果もなく経済的ではない。

## 【 0 0 1 9 】

そして、本発明においては、上記の様にして得られた重質油とCBの混合物をコークス化する。コークス化は、所謂ディレードコーカーを使用して行われる。この際、温度は、通常450～520℃、好ましくは460～500℃、圧力は、通常1.0MPa以下、好ましくは0.5MPa以下、コーキング時間（原料の連続装入時間）は、通常24～48時間、好ましくは24～36時間とされる。そして、アントラセン油が主成分ある重質油がコークス化時に発生するが、この重質油は、前記の様に、カーボンブラックの混合の際の媒体として利用することが出来る。

## 【 0 0 2 0 】

次いで、本発明においては、ディレードコーカーから排出された塊状の生コークスを仮焼する。仮焼は、仮焼炉として、ロータリーキルン、ロータリーハース等を使用して行なわれる。この際、温度は、通常1300～1500℃、好ましくは1400～1500℃、時間は通常1～3時間とされる。

## 【 0 0 2 1 】

<アルミ精錬用カソードブロックの製造>



上記の様にして得られた仮焼コークスは、粉碎、粒度調整後に使用に供される。一方、本発明において、炭素質原料としては、人造黒鉛、通常の仮焼コークス、無煙炭などが使用され、また、バインダーピッチとしては、炭素材料の製造に常用されるバインダーピッチ（軟化点 80～120℃、固定炭素 50～60 重量 % のピッチ）を制限なく使用することが出来る。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明においては、仮焼コークス 15～100 重量 % と炭素質原料 0～85 重量 % とから成る混合物にバインダーピッチを加え、混練、成形、焼成し、黒鉛化する。バインダーピッチの使用量は、通常、上記の混合物に対する割合として 20～30 重量 % の範囲とされる。混練は、例えばニーダーを使用し、120～150℃の温度で行なわれる。成形は押し出し成形または型込成形が採用され、焼成は、通常、コークスブリーズ中、800～1300℃の温度で10～50時間行なわれる。また、黒鉛化は、黒鉛化炉中 2400～3000℃の温度で5～20時間行なわれる。

#### 【 0 0 2 3 】

次に、本発明に係るアルミニウム精錬用カソードブロックについて説明する。本発明のカソードブロックは、上記の様にして製造され、仮焼コークスの割合が 15～100 重量 % であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記の仮焼コークスとして、キノリン不溶分の含有量が 10～25 重量 % の重質油に 3～20 重量 % のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用して成ることを特徴とする。そして、耐摩耗性に優れ、寿命が長いという効果を有する。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【 0 0 2 5 】

##### < 仮焼コークスの製造 >

##### 製造例 1～5

重質油として表1に示すQ I含有量のコールタールピッチ、カーボンブラックとして、平均粒子径43 nm、ヨウ素吸着量53 mg/gのカーボンブラック（三菱化学社製「N550M」）を使用した。

## 【0026】

先ず、攪拌機付タンク内に上アントラセン油が主成分の重質油を入れ、これにカーボンブラック（CB）を添加して攪拌混合した。そして、得られたアントラセン油・CBの混合物をディレードコーカーへ装入し、同時に原料の重質油をライン混合した。原料の重質油に対するカーボンブラックの割合は表1に示す様に調節した。

## 【0027】

そして、ディレードコーカーにアントラセン油・CBの混合物と原料の重質油とを連続装入しつつ、480℃で24時間処理してコークス化を行ない、生コークスを得た。

## 【0028】

次いで、ロータリーキルンに上記のディレードコーカーから排出された塊状の生コークスを供給し、1500℃で1.5時間仮焼し、仮焼コークスを得た。そして、以下の方法で成形体を製作し、更に、以下の方法でコークス及び成形体（黒鉛化ブロック）の評価を行なった。結果を表1に示した。

## 【0029】

## （成形体の製作）

仮焼コークスにバインダーピッチを外割で30重量%加え、ニーダーで混練後、50tモールドプレス機で直径60mm長さ120mmのに成形した後、直径20mm長さ120mmに加工する。その後、1000℃で15時間焼成後、2800℃で1時間黒鉛化する。そして、直径20mm長さ100mmに加工する。

## 【0030】

## （評価方法）

## （1）仮焼コークスのHGI：

JIS M8801-5「粉碎性試験法」に準拠

## 【0031】

(2) 成形体のCTE (長さ方向) :

30℃～130℃まで1.0℃/分で昇温して測定する。

【0032】

#### ＜アルミニウム精錬用カソードブロックの製造＞

実施例1～2及び比較例1～4

製造例1～5で得られたピッチコークス (以下コークスA～Eと称する) を使用し、次の要領でアルミニウム精錬用カソードブロックを製造した。表2に示す各ピッチコークスに対してバインダーピッチを外割で24重量%加え、130℃の条件下ニーダーで混練後、200tプレス機で155×185×600mmのブロックを成形し、1200℃で40時間焼成後、2900℃で15時間黒鉛化した。そして、以下の方法で評価を行なった。結果を表2に示した。

【0033】

(1) カソードブロックの嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) :

JIS R 7212-6 「かさ比重の試験法」に準拠して測定する。

【0034】

(2) カソードブロックの固有抵抗:

JIS R 7202-6. 2. 2 (1) 「ケルビンダブルブリッジ法」に準拠して測定する。

【0035】

(3) カソードブロックの摩耗量 (%) :

カソードブロックを直径25mm長さ80mmの円柱状に加工してテストピースとする。円筒型容器にアルミナ粒懸濁液を入れ、中心部に攪拌機を置く。テストピースをモーターに接続し、円筒容器の液中に完全に入れる。テストピースを240rpmで回転させ、円筒容器を反対方向に15rpmで回転させることにより、テストピースを摩耗させる。回転を4時間保持後、水置換体積変化で摩耗量を測定する。

【0036】

【表 1】

		製造例				
		1	2	3	4	5
原料ピッチ	Q I (重量%)	15	5	15	15	8
カーボンブラック	添加量 (重量%)	5	5	0	2	0
コークス物性	H G I	20.7	30.0	22.0	21.5	25.0
成形体物性	C T E ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	39.2	26.0	35.0	37.0	22.5

【 0 0 3 7 】

【表 2】

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
コークス種類	A	A:40wt% E:60wt%	B	C	D	E
嵩密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.58	1.62	1.62	1.67	1.64	1.64
固有抵抗 ( $\mu \Omega \text{m}$ )	13.5	11.5	10.1	12.8	13.0	10.5
摩耗量 (%)	28.3	32.4	44.0	36.6	36.0	41.3

【 0 0 3 8 】

## 【発明の効果】

以上説明した本発明によれば、耐摩耗性に優れ、寿命の長いアルミニウム精錬用カソードブロック及びその製造方法が提供され、本発明の工業的価値は顕著である。

【書類名】            要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性に優れ、寿命の長いアルミニウム精錬用カソードブロックを提供する。

【解決手段】 仮焼コークスの割合が15～100重量%であるアルミニウム精錬用カソードブロックであって、上記のコークスとして、キノリン不溶分の含有量が10～25重量%の重質油に3～20重量%のカーボンブラックを混合した後にコークス化および仮焼して得られる仮焼コークスを使用して成る。

【選択図】            なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591098798]

1. 変更年月日	2000年 5月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	静岡県庵原郡蒲原町蒲原5600番地
氏 名	日本電極株式会社